

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214245

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/30

H01G 4/33

(21)Application number : 10-026673

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : TAKESHIMA YUTAKA
TAKAGI HIROSHI

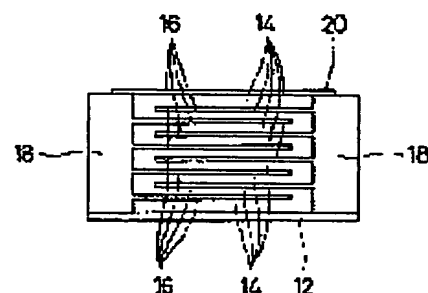
(54) THIN FILM MONOLITHIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film monolithic capacitor having a good dielectric property and less changes of characteristics with the elapse of time, and a method for manufacturing such a thin film monolithic capacitor.

SOLUTION: A thin film monolithic capacitor 10 includes a board 12. On the board 12, a thin film dielectric layer 14, an electrode layer 16, and an outer electrode 18 connected to the electrode layer 16 are formed. A protective film 20 is formed at a part corresponding to the part where the dielectric layer 14 is formed. To produce this thin film monolithic capacitor 10, the thin film dielectric layer 14, the electrode layer 16 and the outer electrode 18 are formed on the board 12 by a CVD method or the like. The multilayer body thus obtained is heat-treated under the partial pressure of oxygen. After that, the protective film 20 is formed.

10



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214245

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 G 4/30

4/33

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 G 4/30

4/06

3 0 1 J

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-26673

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 竹 島 裕

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 鷹 木 洋

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 全啓

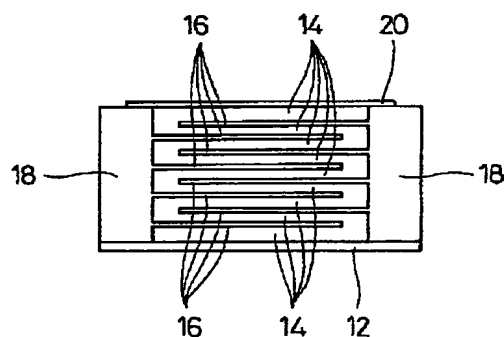
(54) 【発明の名称】 薄膜積層コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な誘電特性を有し、特性の経時変化の少ない薄膜積層コンデンサと、そのような薄膜積層コンデンサの製造方法を得る。

【解決手段】 薄膜積層コンデンサ10は、基板12を含む。基板12上に、薄膜誘電体層14、電極層16、電極層16に接続された外部電極18を形成する。薄膜誘電体層14を形成した部分に対応する部分に、保護膜20を形成する。この薄膜積層コンデンサ10を作製するために、CVD法などによって、基板12上に薄膜誘電体層14、電極層16および外部電極18を形成する。得られた積層体を高い酸素分圧下で熱処理し、そのうち保護膜20を形成する。

10



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物誘電体薄膜層と電極層とを積層した薄膜積層コンデンサにおいて、

前記酸化物誘電体薄膜層を外部から遮断するための保護膜を有することを特徴とする、薄膜積層コンデンサ。

【請求項2】 基板と、前記基板表面に形成された酸化物誘電体薄膜層と電極層との積層体と、前記積層体の両端に形成された前記電極層と接続される外部電極とからなり、

外部に露出している酸化物誘電体薄膜層が保護膜で被覆されていることを特徴とする、薄膜積層コンデンサ。

【請求項3】 少なくとも2層以上の酸化物誘電体薄膜層と電極層との積層体を含む薄膜積層コンデンサの製造方法において、

少なくとも最終の酸化物誘電体薄膜層を成膜したのちに、前記酸化物誘電体薄膜層の成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧中で熱処理することを特徴とする、薄膜積層コンデンサの製造方法。

【請求項4】 前記熱処理を行ったのちに、前記酸化物誘電体薄膜層を外部から遮断するための保護膜が形成される、請求項3に記載の薄膜積層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は薄膜積層コンデンサおよびその製造方法に関し、特にたとえば、小型で比較的大容量の薄膜積層コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の分野においては、回路の高密度化にともない、コンデンサなどの一層の小型化および高性能化が望まれている。このような小型高性能のコンデンサとして、たとえば積層セラミックコンデンサがある。積層セラミックコンデンサを製造するには、まず、所定の大きさにカットされたセラミックグリーンシート上に電極ペーストを印刷し、乾燥したのち、複数のセラミックグリーンシートが積層される。積層されたセラミックグリーンシートを圧着したのち、さらに所定の大きさにカットして焼成し、焼成体を得られる。この焼成体に外部電極用ペーストを塗布し、焼き付けることによって、積層セラミックコンデンサが形成される。

【0003】しかしながら、このような方法で積層セラミックコンデンサを作製する場合、セラミック原料粉末よりも誘電体層を薄くすることは不可能であり、誘電体層の欠陥による電極間のショートや電極切れなどの問題から、現状では、誘電体層が3 μ m以下のものを作製することが困難である。そのため、積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化には限界があった。

【0004】このような問題を解決するために、特開昭56-144523号公報には、スパッタリングによ

て誘電体層を形成する積層セラミックコンデンサの製造方法が開示されている。ここでは、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、BaTiO₃の薄膜および電極をスパッタリングによって形成する方法が開示されている。

【0005】しかしながら、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂などは材料そのものの誘電率が低いため、コンデンサとしての容量を上げようとすると、膜厚を非常に薄くする必要があり、リーク電流、絶縁耐圧など、電子デバイスとしての信頼性に問題が出てくる。それに対して、BaTiO₃のほか、SrTiO₃、(Ba, Sr)TiO₃、PbTiO₃、Pb(Zr, Ti)O₃、Pb(Mg, Nb)O₃などの誘電体は、材料としての誘電率は高いものの、薄膜状態で高誘電率を得ようとすると、高温成膜で薄膜の結晶性を向上させる必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、CVD法やスパッタリングなどのように、減圧下で酸化物誘電体層を形成する場合、酸化物誘電体層と電極層とを交互に成膜して積層コンデンサを作製すると、積層数が増大するとともに、誘電正接tan δ が異常に大きくなるという現象が現れる。この現象は、積層コンデンサの誘電体層が少ない場合には、顕著には現れない。

【0007】そこで、このような薄膜積層体を分析した結果、初期に成膜した下方層で酸素欠損の増大が認められた。これは、上述の方法で薄膜積層体を作製する場合、誘電体成膜時においては成膜面に酸素あるいは酸化剤が供給されるものの、すでに成膜された酸化物誘電体層は低酸素分圧下で高温に晒されることとなるため、酸素の離脱が生じたものと考えられる。その結果、下方層の内部のOH基などの存在量が増大し、tan δ が上昇するものと考えられる。

【0008】また、これらの方法で作製した薄膜積層体は空気中の水分を吸着しやすく、大気中で測定した場合と減圧中で測定した場合とでは、その誘電特性が大きく異なり、大気中で測定した場合にはtan δ が大きくなる。さらに、水分の吸着のため、大気中では、その誘電特性が経時変化する。

【0009】それゆえに、この発明の主たる目的は、良好な誘電特性を有し、特性の経時変化の少ない薄膜積層コンデンサを提供することである。また、この発明の目的は、良好な誘電特性を有し、特性の経時変化の少ない薄膜積層コンデンサの製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、酸化物誘電体薄膜層と電極層とを積層した薄膜積層コンデンサにおいて、酸化物誘電体薄膜層を外部から遮断するための保護膜を有することを特徴とする、薄膜積層コンデンサである。具体的には、基板と、基板表面に形成された酸化物誘電体薄膜層と電極層との積層体と、積層体の両端に

形成された電極層と接続される外部電極とからなり、外部に露出している酸化物誘電体薄膜層が保護膜で被覆されていることを特徴とする、薄膜積層コンデンサである。また、この発明は、少なくとも2層以上の酸化物誘電体薄膜層と電極層との積層体を含む薄膜積層コンデンサの製造方法において、少なくとも最終の酸化物誘電体薄膜層を成膜したのちに、酸化物誘電体薄膜層の成膜時の酸素分圧よりも高い酸素分圧中で熱処理すること、を特徴とする、薄膜積層コンデンサの製造方法である。さらに、熱処理を行ったのちに、酸化物誘電体薄膜層を外部から遮断するための保護膜を形成してもよい。

【0011】酸化物誘電体薄膜層を外部から遮断するための保護膜があることにより、大気中の水分が吸着されず、大気中の水分の影響を小さくすることができる。特に、酸化物誘電体薄膜層が外部に露出した薄膜積層コンデンサについて、最外部の酸化物誘電体薄膜層を保護膜で被覆することにより、大気中の水分の影響を小さくすることができる。また、薄膜積層コンデンサを作製する際に、薄膜積層体を形成したのちに、高い酸素分圧下で熱処理することにより、下方層での酸素欠損を減少させることができる。

【0012】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の薄膜積層コンデンサの一例を示す図解図である。薄膜積層コンデンサ10は、基板12を含む。基板12上には、複数の薄膜誘電体層14と電極層16とが、交互に積層されて積層体が形成されている。薄膜誘電体層14としては、たとえば(Ba, Sr)TiO₃などの酸化物誘電体薄膜層が用いられる。そして、積層された電極層16は、交互に基板12の幅方向の両端に引き出され、2つの外部電極18に接続される。さらに、薄膜誘電体層14の形成された部分を覆うように、保護膜20が形成される。

【0014】このような薄膜積層コンデンサ10を製造するには、たとえばCVD法などによって、基板12上に薄膜誘電体層14と電極層16とが交互に形成される。このとき、基板12の幅方向の両端側に電極層を順次積層することにより、外部電極18が形成される。このようにして得られた積層体が、高い酸素分圧中において熱処理される。そして、薄膜誘電体層14が形成された部分に対応して、保護膜20が形成される。

【0015】この薄膜積層コンデンサ10では、保護膜20が形成されていることにより、大気中の水分が薄膜誘電体層14に吸着されず、水分による誘電特性の劣化を防ぐことができる。また、水分の吸着が抑制されるため、薄膜積層コンデンサ10の使用における誘電特性の経時変化を抑えることができる。さらに、製造時に

酸素分圧中で熱処理することにより、成膜時に薄膜誘電体層14に生じた酸素欠損を減少させることができる。そのため、このような酸素欠損による誘電特性の劣化を防ぐことができる。

【0016】

【実施例】図2は、この発明の薄膜積層コンデンサの製造方法を用いて薄膜積層コンデンサを作製するためのMOCVD装置を示す図解図である。MOCVD装置30は、複数の原料気化器32a、32b、32cを含む。原料気化器32aには、作製する薄膜誘電体層の原料となる物質が貯留される。原料気化器32aには、キャリアガスの流量を制御するためのマスフローコントローラ(MFC)34およびバルブ36を介して、キャリアガスとしてのArガスが導入される。また、原料気化器32aの吐出側には、流量制御用の制御バルブ38が取り付けられる。さらに、制御バルブ38とバルブ36との間には、バイパス用のバルブ40が取り付けられる。そして、バルブ36の一次側には、圧力計42が取り付けられる。

【0017】また、原料気化器32bには、MFC44およびバルブ46を介して、キャリアガスとしてのArガスが導入される。さらに、原料気化器32bの吐出側には、圧力計48と流量制御用の制御バルブ50とが取り付けられる。そして、制御バルブ50とバルブ46との間には、バイパス用のバルブ52が取り付けられる。また、原料気化器32cには、MFC54およびバルブ56を介して、キャリアガスとしてのArガスが導入される。さらに、原料気化器32cの吐出側には、流量制御用の制御バルブ58が取り付けられる。そして、制御バルブ58とバルブ56との間には、バイパス用のバルブ60が取り付けられる。また、バルブ56の一次側には、圧力計62が取り付けられる。

【0018】制御バルブ38、50、58は、原料ガスを混合するための混合器64に連結される。混合器64は、バルブ66を介して、成膜チャンバ68に取り付けられたガスノズル70に連結される。さらに、ガスノズル70には、MFC72とバルブ74とを介して、酸化ガスとしてのO₂ガスが供給される。成膜チャンバ68は、制御バルブ76を介して、メカニカルブースタポンプ78およびロータリポンプ80に連結される。また、混合器64とメカニカルブースタポンプ78との間には、バイパス用のバルブ82が取り付けられる。さらに、成膜チャンバ68には圧力計84が取り付けられ、成膜チャンバ68内の圧力が制御される。

【0019】原料気化器32a~32cから成膜チャンバ68までの間の点線で囲まれた部分は、原料を気化させるために加熱される。つまり、原料気化器32a~32cを加熱しながら、Arガスを導入することにより、原料を気化させることができる。このとき、原料が固体

の場合には、Arガスを原料表面に吹きつけることによ

り気化させることができ、原料が液体の場合には、原料中にArガスを吹き込んでバブリングにより気化させることができる。

【0020】原料を気化して得られた原料ガスは、混合器64で混合され、ガスノズル70に供給される。そして、ガスノズル70からは、原料ガスとO₂ガスとが成膜チャンバ68内に置かれた基板90に吹きつけられる。なお、成膜チャンバ68内は、所定の温度に設定されるとともに、メカニカルブースタポンプ78およびロータリポンプ80によって、所定の圧力に設定される。そして、原料ガスとO₂ガスとが成膜チャンバ68内の基板90に接触させられ、原料ガスが熱分解あるいは燃焼反応を起こして、基板90上に誘電体薄膜などが形成される。

【0021】このMOCVD装置30を用いて、誘電体層として(Ba, Sr)TiO₂薄膜(BST薄膜)を*

* 作製した。成膜条件は、表1に示すとおりである。つまり、Ba原料としてBa(DPM)₂(phen)₂を使用し、Sr原料としてSr(DPM)₂(phen)₂を使用し、Ti原料としてTi(O-i-C₃H₇)₄を使用して、原料ガスを発生させた。ここで、DPMは、ジヒバロイルメタンC₁₂H₁₈O₂(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン)の略であり、phenは、フェナントロリンの略である。そして、Ba原料については215℃で気化させ、Sr原料については200℃で気化させ、Ti原料については35℃で気化させた。また、混合器64の温度を250℃に設定し、成膜チャンバ68内の温度を650℃、圧力を667Paに設定した。

【0022】

【表1】

Ba原料	Ba(DPM) ₂ (phen) ₂
Ba原料気化器温度	215℃
Ba原料気化器Arガス流量	50CCM
Sr原料	Sr(DPM) ₂ (phen) ₂
Sr原料気化器温度	200℃
Sr原料気化器Arガス流量	50CCM
Ti原料	Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄
Ti原料気化器温度	35℃
Ti原料気化器Arガス流量	35CCM
O ₂ ガス流量	480CCM
混合器温度	250℃
成膜温度	650℃
成膜チャンバ内圧力	667Pa
成膜時間	120min

【0023】BST薄膜を形成する前に、基板90上にPt膜を形成した。基板90としては、1.0×1.0mmの大きさのものを使用し、図3に示すように、基板90の幅方向の一方側に「凸」字状のパターン92でPt膜を形成した。Pt膜は、RFスパッタ装置を用いて、表2に示す成膜条件で作製した。なお、Pt膜の成膜時間は120秒であり、膜厚は約200nmである。

【0024】

【表2】

成膜前圧力	$6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
成膜時圧力	0.67 Pa
Ar ガス流量	10 CCM
O ₂ ガス流量	1 CCM
RF Power	250 W
成膜温度	70°C

【0025】次に、表1に示す条件で、基板90の中央部に、図4に示す長方形のパターン94でBST薄膜を形成した。成膜時間は120分であり、膜厚は300nmである。さらに、形成されたBST薄膜の厚みを吸収するために、図5に示すパターン96で、基板90の幅方向の一方側および他方側に、Pt膜を形成した。Pt膜の成膜条件は、表2に示すとおりであり、成膜時間は180秒で、膜厚はBST薄膜と同じ300nmである。さらに、基板90の幅方向の他方側において、図6に示すような「凸」字状のパターン98でPt膜を形成した。成膜条件は表2に示すとおりであり、成膜時間は120秒で、膜厚は200nmである。したがって、BST薄膜は、パターン92のPt膜とパターン98のPt膜とで挟まれている。

【0026】このように、Pt膜とBST薄膜とを交互*

に形成し、薄膜積層体を作製した。この薄膜積層体では、基板90上の成膜順序は、パターン92のPt膜、パターン94のBST薄膜、パターン96のPt膜、パターン98のPt膜、パターン94のBST薄膜・・・パターン94のBST薄膜、パターン96のPt膜となり、最後はパターン92のPt膜またはパターン98のPt膜のいずれかである。つまり、パターン94のBST薄膜の両面に、基板90の幅方向の一方側に引き出されるパターン92のPt膜と基板90の幅方向の他方側に引き出されるパターン98のPt膜とが形成される。なお、パターン92とパターン98の重なり部分の寸法は、 $0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ である。

【0027】このようにして、12層のBST薄膜を有する薄膜積層体を120個作製した。次に、作製した薄膜積層体のうちの40個ずつを、(1)酸素気流中 13.3 kPa で 650°C の条件で20時間、(2)空気中で 650°C の条件で20時間、それぞれ熱処理した。これらの熱処理(1)および熱処理(2)を行った薄膜積層体と、熱処理を行わなかった薄膜積層体について、大気中および 4 Pa の減圧中において、静電容量および誘電正接($\tan \delta$)を 1 kHz で測定した。そして、静電容量および $\tan \delta$ の平均値およびショート率を表3に示した。

【0028】

【表3】

熱処理条件	測定圧力	静電容量	$\tan \delta$	ショート率
熱処理無	大気圧	74.7 nF	41.1 %	55 %
熱処理無	4 Pa	38.3 nF	12.8 %	60 %
熱処理 (1)	大気圧	75.0 nF	17.8 %	10 %
熱処理 (1)	4 Pa	44.8 nF	2.2 %	10 %
熱処理 (2)	大気圧	75.8 nF	14.8 %	5 %
熱処理 (2)	4 Pa	45.3 nF	1.5 %	5 %

【0029】表3からわかるように、大気中で特性を測定したものについては、熱処理をすることにより、 $\tan \delta$ 、ショート率ともに、大幅に低下した。これは、成膜チャンバ68内では酸素分圧が低いため、複数の薄膜誘電体層およびPt層を形成する間に、先に形成されたBST薄膜から酸素が離脱して、 $\tan \delta$ やショート率が低下するものであると考えられる。それに対して、高い酸素分圧下で熱処理を施すことにより、先に形成されたBST薄膜の酸素欠損が減少し、 $\tan \delta$ やショート率が向上するものであると考えられる。

【0030】また、減圧中で特性を測定すると、大気中

で測定した場合に比べて、静電容量、 $\tan \delta$ ともに低下するが、熱処理をしないものが減圧中でも10%以上の $\tan \delta$ を示すのに対して、熱処理を施したものは1~2%と実用上問題のないレベルまで $\tan \delta$ が低下した。これは、大気中で測定した場合には、大気中の水分がBST薄膜に吸着されるのに対し、減圧中では水分の影響が少ないためであると考えられる。

【0031】さらに、熱処理(1)および熱処理(2)を施したものと、熱処理を施していないものについて、それぞれ20個ずつ、プラズマCVD法により、図7に示すパターン100で保護膜としてシリコン酸化膜

を形成した。保護膜としては、BST薄膜を覆うように形成した。このときの成膜条件は、表4に示すとおりである。

*【0032】
【表4】

*

Si原料	TEOS (Si (OC ₂ H ₅) ₄)
TEOS流量	100CCM
O ₂ ガス流量	5000CCM
基板温度	350℃
チャンバ内圧力	667Pa
膜厚	500nm

【0033】保護膜を形成したサンプルについても、1kHzにおいて、静電容量およびtanδを測定した。そして、測定した静電容量およびtanδの平均値とショート率とを表5に示した。

【0034】

【表5】

熱処理条件	静電容量	tanδ	ショート率
熱処理無	41.2 nF	14.4 %	50 %
熱処理 (1)	44.0 nF	1.9 %	5 %
熱処理 (2)	45.1 nF	1.6 %	5 %

【0035】保護膜を形成したサンプルでは、保護膜を形成していないサンプルの減圧中での測定結果とほぼ同等の値が得られた。これは、保護膜によって、大気中の水分の影響がなくなり、減圧中で特性を測定したのと同様の効果が得られたものであると考えられる。したがって、薄膜積層体を作製したのちに、高い酸素分圧下で熱処理し、さらに保護膜を形成することによって、単位体積当たりの容量が非常に高く、かつ損失の少ない薄膜積層コンデンサを得ることができる。

【0036】なお、上述の例では、酸素分圧13.3kPaおよび大気中（酸素分圧：約21.3kPa）で熱処理を行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、たとえば酸素中（酸素分圧：101kPa）で熱処理をしても有効であることは言うまでもない。

【0037】さらに、上述の例では、全ての酸化物誘電体層を形成したのちに熱処理しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、たとえば、各酸化物誘電体層を成膜することに熱処理を行っても、最上層の酸化物誘電体層を成膜したのちに熱処理を行えば、同様の効果を得られることが確認されている。

【0038】

【発明の効果】この発明によれば、大気中の水分の影響

を受けることなく、特性の劣化や経時変化の少ない薄膜積層コンデンサを得ることができる。さらに、この発明の製造方法を用いれば、高い静電容量を有する誘電体薄膜を形成することができるため、小型で高性能の薄膜積層コンデンサを作製することができる。しかも、得られた薄膜積層体のtanδやショート率などが低いため、信頼性の高い薄膜積層コンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の薄膜積層コンデンサの一例を示す図解図である。

【図2】この発明の薄膜積層コンデンサの製造方法を用いて薄膜積層コンデンサを作製するためのMOCVD装置を示す図解図である。

【図3】基板上に形成されるPt膜のパターンを示す平面図である。

【図4】図3に示すパターンのPt膜上に形成されるBST薄膜のパターンを示す平面図である。

【図5】図4に示すパターンのBST薄膜の厚みを吸収するために形成されるPt膜のパターンを示す平面図である。

【図6】図4に示すパターンのBST薄膜上に形成されるPt膜のパターンを示す平面図である。

【図7】BST薄膜を保護するための保護膜のパターンを示す平面図である。

【符号の説明】

- 10 薄膜積層コンデンサ
- 12 基板
- 14 薄膜誘電体層
- 16 電極層
- 18 外部電極
- 20 保護膜
- 30 MOCVD装置
- 32a~32c 原料気化器
- 64 混合器
- 68 成膜チャンバ
- 78 メカニカルブースタポンプ

80 ロータリポンプ

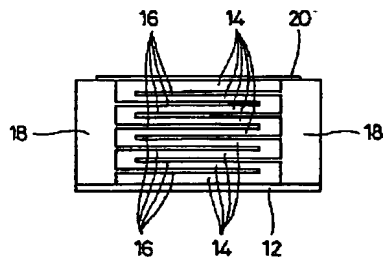
11

* * 90 基板

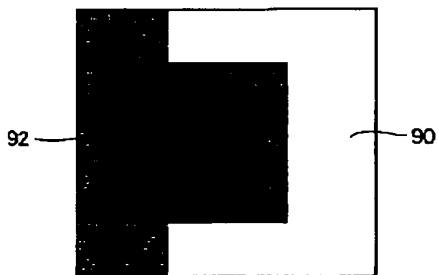
【図1】

【図2】

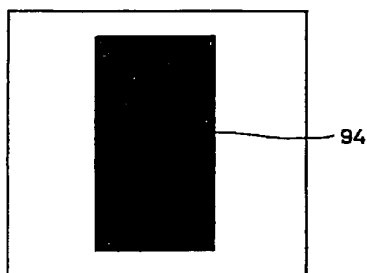
10



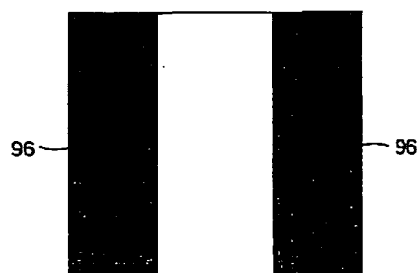
【図3】



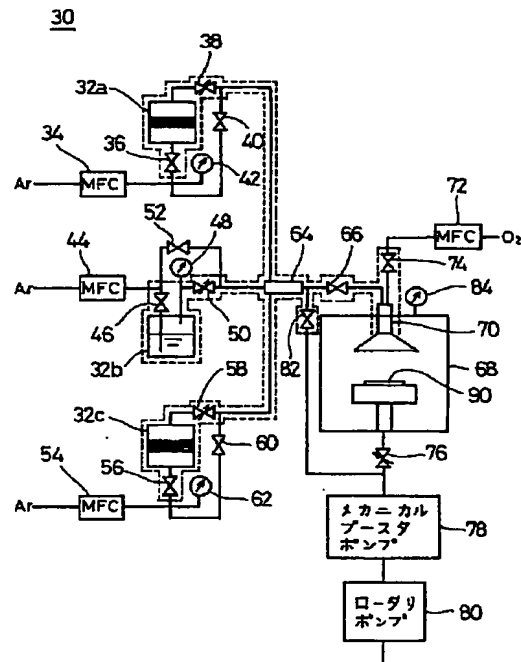
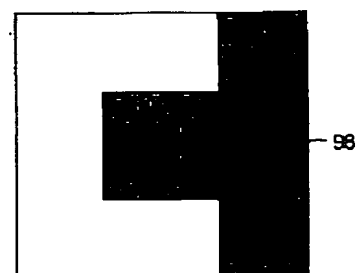
【図4】



【図5】



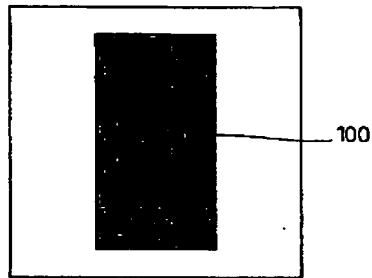
【図6】



(8)

特開平11-214245

【図7】



BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214245

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/30

H01G 4/33

(21)Application number : 10-026673

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : TAKESHIMA YUTAKA
TAKAGI HIROSHI

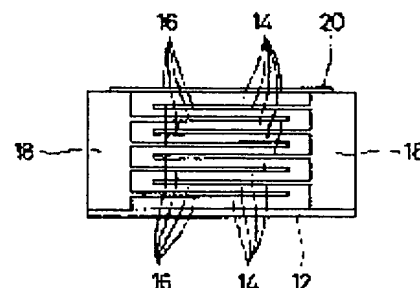
(54) THIN FILM MONOLITHIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film monolithic capacitor having a good dielectric property and less changes of characteristics with the elapse of time, and a method for manufacturing such a thin film monolithic capacitor.

SOLUTION: A thin film monolithic capacitor 10 includes a board 12. On the board 12, a thin film dielectric layer 14, an electrode layer 16, and an outer electrode 18 connected to the electrode layer 16 are formed. A protective film 20 is formed at a part corresponding to the part where the dielectric layer 14 is formed. To produce this thin film monolithic capacitor 10, the thin film dielectric layer 14, the electrode layer 16 and the outer electrode 18 are formed on the board 12 by a CVD method or the like. The multilayer body thus obtained is heat-treated under the partial pressure of oxygen. After that, the protective film 20 is formed.

10



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin film multilayer capacitor characterized by having a protective coat for intercepting said oxide dielectric thin film layer from the outside in the thin film multilayer capacitor which carried out the laminating of an oxide dielectric thin film layer and the electrode layer.

[Claim 2] The thin film multilayer capacitor which consists of a layered product of a substrate, and the oxide dielectric thin film layer and electrode layer formed in said substrate front face, and an external electrode connected with said electrode layer formed in the both ends of said layered product, and is characterized by covering with the protective coat the oxide dielectric thin film layer exposed outside.

[Claim 3] The manufacture approach of the thin film multilayer capacitor characterized by heat-treating in the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor which contains the layered product of the oxide dielectric thin film layer more than two-layer, and an electrode layer at least in oxygen tension higher than the oxygen tension at the time of membrane formation of said oxide dielectric thin film layer after forming the last oxide dielectric thin film layer at least.

[Claim 4] The manufacture approach of a thin film multilayer capacitor according to claim 3 that the protective coat for intercepting said oxide dielectric thin film layer from the outside is formed after performing said heat treatment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to comparatively mass small thin film multilayer capacitor and its small manufacture approach especially about a thin film multilayer capacitor and its manufacture approach, for example.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of electronic parts, much more miniaturization and high-performance-izing of a capacitor etc. are desired in connection with the densification of a circuit. There is a stacked type ceramic condenser as a capacitor of such small high performance. In order to manufacture a stacked type ceramic condenser, after printing electrode paste and drying on the ceramic green sheet cut into predetermined magnitude first, the laminating of two or more ceramic green sheets is carried out. After sticking by pressure the ceramic green sheet by which the laminating was carried out, it cuts into further predetermined magnitude, and calcinates, and a baking object is acquired. A stacked type ceramic condenser is formed by applying the paste for external electrodes to this baking object, and being burned on it.

[0003] However, when producing a laminating ceramic condenser by such approach, it is more nearly impossible than ceramic raw material powder to make a dielectric layer thin, and it is difficult for a dielectric layer to produce a thing 3 micrometers or less in the present condition from the problem of the inter-electrode short-circuit by the defect of a dielectric layer, an electrode piece, etc. Therefore, there was a limitation in a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser.

[0004] In order to solve such a problem, the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which forms a dielectric layer by sputtering is indicated by JP,56-144523,A. Here, the approach of forming the thin film and electrode of aluminum 2O₃, SiO₂, TiO₂, and BaTiO₃ by sputtering is indicated.

[0005] however, aluminum 2O₃, SiO₂, and TiO₂ etc. -- since the dielectric constant of the ingredient itself is low, if it is going to raise the capacity as a capacitor, it is necessary to make thickness very thin, and a problem will come out in dependability as an electron device, such as leakage current and withstand voltage. it -- receiving -- BaTiO₃ others -- dielectrics, such as SrTiO₃, TiO (Ba, Sr)₃, PbTiO₃, Pb(Zr, Ti) O₃, and Pb (Mg, Nb) O₃, need to raise the crystallinity of a thin film by elevated-temperature membrane formation, if it is going to obtain a high dielectric constant in the state of a thin film, although the dielectric constant as an ingredient is high.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, while the number of laminatings will increase like a CVD method or sputtering if an oxide dielectric layer and an electrode layer are formed by turns and a multilayer capacitor is produced when forming an oxide dielectric layer under reduced pressure, the phenomenon in which dielectric dissipation factor $\tan \delta$ becomes large unusually appears. This phenomenon does not appear notably, when there are few dielectric layers of a multilayer capacitor.

[0007] Then, as a result of analyzing such a thin film layered product, increase of an oxygen deficiency was accepted in the lower part layer which formed membranes in early stages. Although oxygen or an oxidizer is supplied to a membrane formation side at the time of dielectric membrane formation when this produces a thin film layered product by the above-mentioned approach, it is thought that balking of oxygen produced it since the already formed oxide dielectric layer would be exposed to an elevated temperature by the hypoxia part draft. Consequently, abundance, such as an OH radical inside a lower part layer, increases, and it is thought that $\tan \delta$ goes up.

[0008] Moreover, by the case where the thin film layered product produced by these approaches tended to adsorb the moisture in air, were under reduced pressure with the case where it measures in atmospheric air,

and it measures, when the dielectric characteristics differ greatly and measure in atmospheric air, Δ becomes large. Furthermore, in atmospheric air, the dielectric characteristics carry out aging for adsorption of moisture.

[0009] So, the main purpose of this invention is having good dielectric characteristics and offering a thin film multilayer capacitor with little aging of a property. Moreover, the purpose of this invention is having good dielectric characteristics and offering the manufacture approach of a thin film multilayer capacitor with little aging of a property.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is a thin film multilayer capacitor characterized by having a protective coat for intercepting an oxide dielectric thin film layer from the outside in the thin film multilayer capacitor which carried out the laminating of an oxide dielectric thin film layer and the electrode layer. It is the thin film multilayer capacitor which consists of an external electrode connected with the electrode layer specifically formed in the layered product of a substrate, and the oxide dielectric thin film layer and electrode layer formed in the substrate front face, and the both ends of a layered product, and is characterized by covering with the protective coat the oxide dielectric thin film layer exposed outside. Moreover, in the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor which contains the layered product of the oxide dielectric thin film layer more than two-layer, and an electrode layer at least, this invention is the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor characterized by heat-treating in oxygen tension higher than the oxygen tension at the time of membrane formation of an oxide dielectric thin film layer, after forming the last oxide dielectric thin film layer at least. Furthermore, after heat-treating, the protective coat for intercepting an oxide dielectric thin film layer from the outside may be formed.

[0011] When there is a protective coat for intercepting an oxide dielectric thin film layer from the outside, it does not adsorb but the moisture in atmospheric air can make small effect of the moisture in atmospheric air. Effect of the moisture in atmospheric air can be made small by covering the outermost oxide dielectric thin film layer with a protective coat especially about the thin film multilayer capacitor which the oxide dielectric thin film layer exposed outside. Moreover, in case a thin film multilayer capacitor is produced, after forming a thin film layered product, the oxygen deficiency in a lower part layer can be decreased by heat-treating under high oxygen tension.

[0012] The above-mentioned purpose of this invention, the other purposes, the description, and an advantage will become still clearer from the detailed explanation of the following examples given with reference to a drawing.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the illustration Fig. showing an example of the thin film multilayer capacitor of this invention. The thin film multilayer capacitor 10 contains a substrate 12. On the substrate 12, the laminating of two or more thin film dielectric layers 14 and electrode layers 16 is carried out by turns, and the layered product is formed. as the thin film dielectric layer 14 -- $\text{TiO}(\text{Ba}, \text{Sr})_3$ etc. -- an oxide dielectric thin film layer is used. And the electrode layer 16 by which the laminating was carried out is pulled out by the both ends of the cross direction of a substrate 12 by turns, and is connected to two external electrodes 18. Furthermore, a protective coat 20 is formed so that the part in which the thin film dielectric layer 14 was formed may be covered.

[0014] In order to manufacture such a thin film multilayer capacitor 10, the thin film dielectric layer 14 and the electrode layer 16 are formed by turns on a substrate 12 by a CVD method etc. At this time, the external electrode 18 is formed by carrying out the laminating of the electrode layer to the both-ends side of the cross direction of a substrate 12 one by one. Thus, the obtained layered product is heat-treated in high oxygen tension. And a protective coat 20 is formed corresponding to the part in which the thin film dielectric layer 14 was formed.

[0015] In this thin film multilayer capacitor 10, by forming the protective coat 20, the thin film dielectric layer 14 is not adsorbed, but the moisture in atmospheric air can prevent degradation of the dielectric characteristics by moisture. Moreover, since adsorption of moisture is controlled, aging of the dielectric characteristics of the thin film multilayer capacitor 10 in use can be stopped. Furthermore, after forming all the thin film dielectric layers 14 at the time of manufacture, the oxygen deficiency produced in the thin film dielectric layer 14 at the time of membrane formation can be decreased by heat-treating in high oxygen tension. Therefore, degradation of the dielectric characteristics by such oxygen deficiency can be prevented.

[0016]

[Example] Drawing 2 is the illustration Fig. showing the MOCVD system for producing a thin film multilayer capacitor using the manufacture approach of the thin film multilayer capacitor this invention.

MOCVD system 30 contains two or more raw material carburetors 32a, 32b, and 32c. The matter used as the raw material of the thin film dielectric layer to produce is stored by raw material carburetor 32a. Ar gas as carrier gas is introduced into raw material carburetor 32a through the massflow controller (MFC) 34 and bulb 36 for controlling the flow rate of carrier gas. Moreover, the control bulb 38 for control of flow is attached in the discharge side of raw material carburetor 32a. Furthermore, the bulb 40 for a bypass is attached between the control bulb 38 and a bulb 36. And a pressure gage 42 is attached in the upstream of a bulb 36.

[0017] Moreover, Ar gas as carrier gas is introduced into raw material carburetor 32b through MFC44 and a bulb 46. Furthermore, a manometer 48 and the control bulb 50 for control of flow are attached in the discharge side of raw material carburetor 32b. And the bulb 52 for a bypass is attached between the control bulb 50 and a bulb 46. Moreover, Ar gas as carrier gas is introduced into raw material carburetor 32c through MFC54 and a bulb 56. Furthermore, the control bulb 58 for control of flow is attached in the discharge side of raw material carburetor 32c. And the bulb 60 for a bypass is attached between the control bulb 58 and a bulb 56. Moreover, a pressure gage 62 is attached in the upstream of a bulb 56.

[0018] The control bulbs 38, 50, and 58 are connected with the mixer 64 for mixing material gas. A mixer 64 is connected with the gas nozzle 70 attached in the membrane formation chamber 68 through a bulb 66. Furthermore, MFC72 and a bulb 74 are minded [70] and it is O₂ as oxidation gas. Gas is supplied. The membrane formation chamber 68 is connected with the mechanical booster pump 78 and a rotary pump 80 through the control bulb 76. Moreover, the bulb 82 for a bypass is attached between a mixer 64 and the mechanical booster pump 78. Furthermore, a manometer 84 is attached in the membrane formation chamber 68, and the pressure in the membrane formation chamber 68 is controlled.

[0019] The part surrounded by the dotted line of a before [from the raw material carburetors 32a-32c / the membrane formation chamber 68] is heated in order to make a raw material evaporate. That is, a raw material can be made to evaporate by introducing Ar gas, heating the raw material carburetors 32a-32c. It can be made to evaporate by spraying Ar gas on a raw material front face, when a raw material is a solid-state at this time, and when a raw material is a liquid, Ar gas can be blown into a raw material and it can be made to evaporate by bubbling.

[0020] It is mixed with a mixer 64 and the material gas obtained by evaporating a raw material is supplied to a gas nozzle 70. And from a gas nozzle 70, it is material gas and O₂. Gas is sprayed on the substrate 90 placed into the membrane formation chamber 68. In addition, the inside of the membrane formation chamber 68 is set as a predetermined pressure with the mechanical booster pump 78 and a rotary pump 80 while it is set as predetermined temperature. And material gas and O₂ gas are contacted to the substrate 90 in the membrane formation chamber 68, material gas causes a pyrolysis or a combustion reaction, and a dielectric thin film etc. is formed on a substrate 90.

[0021] This MOCVD system 30 is used and it is TiO₃ as a dielectric layer (Ba, Sr). The thin film (BST thin film) was produced. Membrane formation conditions are as being shown in Table 1. That is, it is Ba(DPM)₂ 2 (phen) as a Ba raw material. It is used and is Sr(DPM)₂ 2 (phen) as a Sr raw material. It is used and is Ti (O-i-C three H)₇ 4 as a Ti raw material. It was used and material gas was generated. Here, DPM is the abbreviation for dipivaloyl methane C₁₁H₁₉O₂ (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane dione), and phen is the abbreviation for a phenanthroline. And made it evaporate at 215 degrees C about Ba raw material, and it was made to evaporate at 200 degrees C about Sr raw material, and was made to evaporate at 35 degrees C about Ti raw material. Moreover, the temperature of a mixer 64 was set as 250 degrees C, the temperature in the membrane formation chamber 68 was set as 650 degrees C, and the pressure was set as 667Pa.

[0022]

[Table 1]

Ba原料	Ba (DPM) : (phen) :
Ba原料気化器温度	215℃
Ba原料気化器Arガス流量	50CCM
Sr原料	Sr (DPM) : (phen) :
Sr原料気化器温度	200℃
Sr原料気化器Arガス流量	50CCM
Ti原料	Ti (O-i-C ₂ H ₇) :
Ti原料気化器温度	35℃
Ti原料気化器Arガス流量	35CCM
O ₂ ガス流量	480CCM
混合器温度	250℃
成膜温度	850℃
成膜チャンバ内圧力	667Pa
成膜時間	120min

[0023] Before forming a BST thin film, Pt film was formed on the substrate 90. As a substrate 90, the thing with a magnitude of 1.0x1.0mm was used, and as shown in drawing 3, Pt film was formed in the one side of the cross direction of a substrate 90 by the "convex" character-like pattern 92. Pt film was produced on the membrane formation conditions shown in Table 2 using RF sputtering system. In addition, the membrane formation time amount of Pt film is 120 seconds, and thickness is about 200nm.

[0024]

[Table 2]

成膜前圧力	$6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
成膜時圧力	0.67Pa
Arガス流量	10CCM
O ₂ ガス流量	1CCM
RF Power	250W
成膜温度	70℃

[0025] Next, the BST thin film was formed by the pattern 94 of the shape of a rectangle shown in the center section of a substrate 90 at drawing 4 on the conditions shown in Table 1. Membrane formation time amount is 120 minutes, and thickness is 300nm. Furthermore, in order to absorb the thickness of the formed BST thin film, Pt film was formed in the one side of the cross direction of a substrate 90, and the other side by the pattern 96 shown in drawing 5. The membrane formation conditions of Pt film are as being shown in Table 2, membrane formation time amount is 180 seconds, and thickness is the same 300nm as a BST thin film. Furthermore, Pt film was formed by the pattern 98 of the shape of a "convex" character as shown in the other side of the cross direction of a substrate 90 at drawing 6. Membrane formation conditions are as being

shown in Table 2, membrane formation time amount is 120 seconds, and thickness is 200nm. Therefore, the BST thin film is pinched by Pt film of a pattern 92, and Pt film of a pattern 98.

[0026] Thus, Pt film and a BST thin film were formed by turns, and the thin film layered product was produced. At this thin film layered product, the membrane formation sequence on a substrate 90 is Pt film of a pattern 92, the BST thin film of a pattern 94, Pt film of a pattern 96, Pt film of a pattern 98, and the BST thin film of a pattern 94... Becoming the BST thin film of a pattern 94, and Pt film of a pattern 96, the last is either Pt film of a pattern 92, or Pt film of a pattern 98. That is, Pt film of the pattern 92 pulled out at the one side of the cross direction of a substrate 90 and Pt film of the pattern 98 pulled out at the other side of the cross direction of a substrate 90 are formed in both sides of the BST thin film of a pattern 94. In addition, the dimension of the lap parts of a pattern 92 and a pattern 98 is 0.4x0.4mm.

[0027] Thus, 120 thin film layered products which have the BST thin film of 12 layers were produced. Next, every 40 in the produced thin film layered product were heat-treated on 650-degree C conditions in (2) air by 650-degree C conditions by 13.3kPa among (1) oxygen air current for 20 hours for 20 hours, respectively. Electrostatic capacity and a dielectric dissipation factor (tandelta) were measured by 1kHz during atmospheric air and reduced pressure of 4Pa about the thin film layered product which performed these heat treatments (1) and heat treatments (2), and the thin film layered product which was not heat-treated. And the average and the rate of short of electrostatic capacity and tandelta were shown in Table 3.

[0028]

[Table 3]

熱処理条件	測定圧力	静電容量	t a n δ	ショート率
熱処理無	大気圧	74.7 nF	41.1 %	55 %
熱処理無	4 P a	39.3 nF	12.8 %	60 %
熱処理 (1)	大気圧	75.0 nF	17.8 %	10 %
熱処理 (1)	4 P a	44.8 nF	2.2 %	10 %
熱処理 (2)	大気圧	75.8 nF	14.8 %	5 %
熱処理 (2)	4 P a	45.3 nF	1.5 %	5 %

[0029] As shown in Table 3, about what measured the property in atmospheric air, tandelta and the rate of short fell sharply by heat-treating. Within the membrane formation chamber 68, oxygen secedes from the BST thin film formed previously, and this is considered to be that to which tandelta and the rate of short fall, while forming two or more thin film dielectric layers and Pt layers, since oxygen tension is low. To it, by heat-treating under high oxygen tension, the oxygen deficiency of the BST thin film formed previously decreases, and it is thought that it is that tandelta and whose rate of short improve.

[0030] Moreover, although electrostatic capacity and tandelta fell compared with the case where it measures in atmospheric air when it was under reduced pressure and the property was measured, tandelta fell to the level in which that to which what does not heat-treat heat-treated to 10% or more of tandelta being shown also in reduced pressure does not have a problem practically with 1 - 2%. This is considered to be because for there to be little effect of moisture in reduced pressure to a BST thin film being adsorbed in the moisture in atmospheric air, when it measures in atmospheric air.

[0031] Furthermore, silicon oxide was formed as a protective coat by every 20-piece plasma-CVD method by the pattern 100 shown in drawing 7 R> 7, respectively about what performed heat treatment (1) and heat treatment (2), and the thing which has not performed heat treatment. As a protective coat, it formed so that a BST thin film might be covered. The membrane formation conditions at this time are as being shown in Table 4.

[0032]

[Table 4]

Si 原料	TEOS (Si (OC ₂ H ₅) ₄)
TEOS 流量	1 0 0 C C M
O ₂ ガス流量	5 0 0 0 C C M
基板温度	3 5 0 °C
チャンバ内圧力	6 6 7 P a
膜厚	5 0 0 n m

[0033] Also about the sample in which the protective coat was formed, electrostatic capacity and tandelta were measured in 1kHz. And the measured electrostatic capacity, and the average and the rate of short of tandelta were shown in Table 5.

[0034]

[Table 5]

熱処理条件	静電容量	t a n δ	ショート率
熱処理無	41.2 nF	14.4 %	50 %
熱処理 (1)	44.0 nF	1.9 %	5 %
熱処理 (2)	45.1 nF	1.6 %	5 %

[0035] With the sample in which the protective coat was formed, the value almost equivalent to the measurement result of a under [reduced pressure of the sample which does not form the protective coat] was acquired. This is considered that effectiveness equivalent to the effect of the moisture in atmospheric air having been lost, having been under reduced pressure, and having measured the property by the protective coat is acquired. Therefore, after producing a thin film layered product, the capacity per unit volume can obtain a thin film multilayer capacitor with little loss very highly by heat-treating under high oxygen tension and forming a protective coat further.

[0036] In addition, although heat-treated in the above-mentioned example in oxygen tension 13.3kPa and atmospheric air (oxygen tension: about 21.3 kPa(s)), an effective thing cannot be overemphasized, even if this invention is not limited to this and heat-treats in oxygen (oxygen tension: 101kPa).

[0037] Furthermore, in the above-mentioned example, after forming all oxide dielectric layers, it has heat-treated, but if it heat-treats after forming the oxide dielectric layer of the maximum upper layer even if it heat-treats, whenever this invention is not limited to this and forms each oxide dielectric layer, it is checked that the same effectiveness can be acquired.

[0038]

[Effect of the Invention] According to this invention, a thin film multilayer capacitor with little degradation of a property and aging can be obtained, without being influenced of the moisture in atmospheric air. Furthermore, if the manufacture approach of this invention is used, since the dielectric thin film which has high electrostatic capacity can be formed, it is small and the thin film multilayer capacitor of high performance can be produced. And since tandelta of a thin film layered product, a rate of short, etc. which were obtained are low, a reliable thin film multilayer capacitor can be obtained.

[Translation done.]

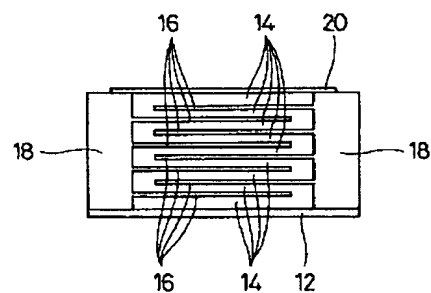
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

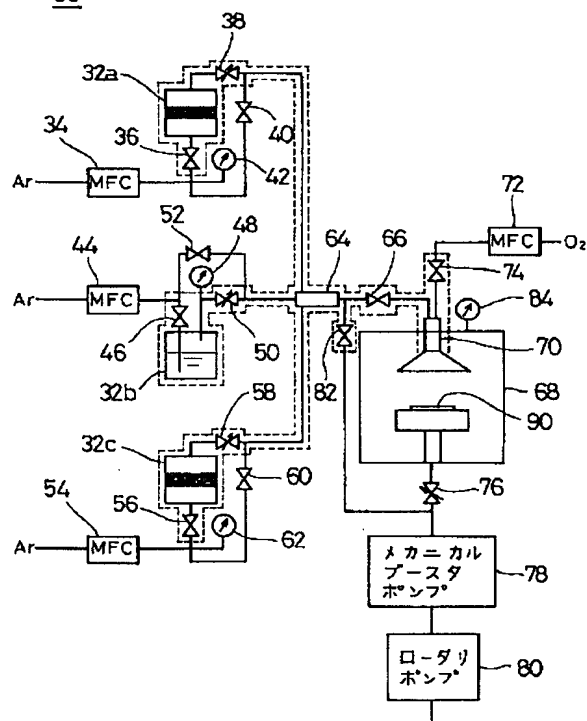
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

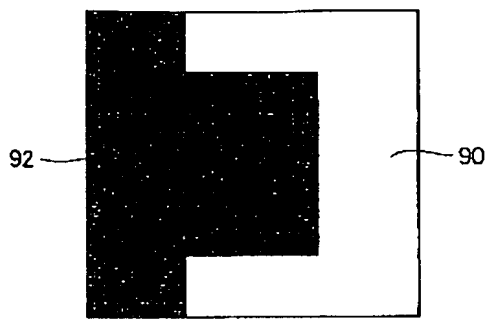
[Drawing 1]

10

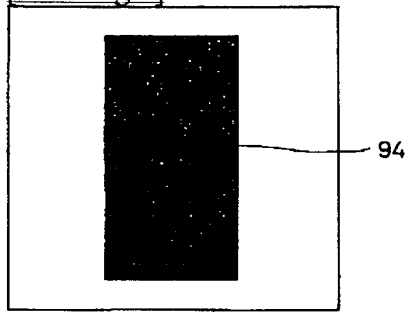
[Drawing 2]

30

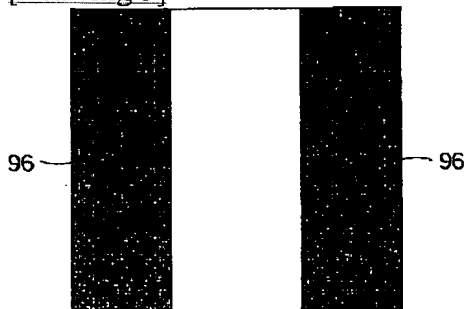
[Drawing 3]



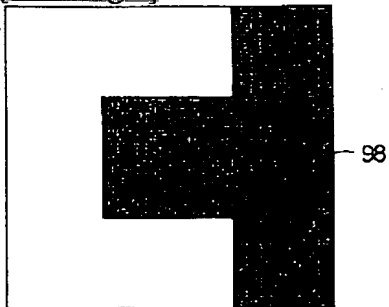
[Drawing 4]



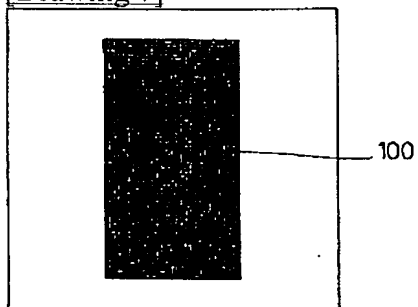
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



BEST AVAILABLE COPY

[Translation done.]